

10.12.2004

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 3月26日
Date of Application:

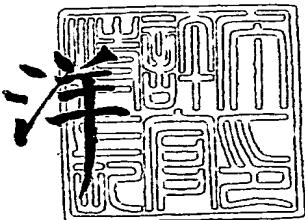
出願番号 特願2004-092305
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP 2004-092305]

出願人 東洋紡績株式会社
Applicant(s):

2005年 1月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 川



出証番号 出証特2005-3004077

【書類名】 特許願
【整理番号】 CN04-0246
【提出日】 平成16年 3月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D01F 6/04
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
【氏名】 阪本 悟堂
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
【氏名】 福島 靖憲
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
【氏名】 村瀬 浩貴
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
【氏名】 大田 康雄
【特許出願人】
【識別番号】 000003160
【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000619
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

応力ラマンシフトファクターが $-5.0 \text{ cm}^{-1}/(\text{c N}/\text{d Tex})$ 以上であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【請求項2】

平均強度が $20 \text{ c N}/\text{d Tex}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【請求項3】

高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの結節強度の保持率が40%以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【請求項4】

高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの単糸強度のばらつきを示すCVが25%以下であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【請求項5】

破断伸度が2.5%以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【請求項6】

単糸織度が 10 d Tex 以下であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【請求項7】

織維の融点が 145°C 以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【書類名】明細書

【発明の名称】高強度ポリエチレン繊維

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋や各種安全用品などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、ブラインドケーブルなどの各種組み紐製品、漁網・防球ネットなどの網製品さらには化学フィルター・電池セパレーターなどの補強材あるいは各種不織布、またテントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグ、コンクリート補強などのコンポジット用の補強繊維など産業上広範囲に応用可能な新規な高強度ポリエチレン繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

高強度ポリエチレン繊維に関しては、超高分子量のポリエチレンを原料にし、いわゆる“ゲル紡糸法”により従来にない高強度・高弾性率繊維が得られることが知られており、既に産業上広く利用されている（例えば、特許文献1、特許文献2）。

【0003】

【特許文献1】特公昭60-47922号公報

【0004】

【特許文献2】特公昭64-8732号公報

【0005】

近年高強度ポリエチレン繊維は、上記の用途のみならず幅広い分野でその使用が拡大しており、その要求性能に関してさらなる均一かつ高強度・高弾性率化が強く求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

これらの広範囲な要求を満足するのに有効な手段は、繊維の内部に存在する欠陥を限りなく少なくすることである。加えて繊維を構成するフィラメントが均一で有ることである。従来のゲル紡糸法では、この内部の欠陥構造が十分低いレベルに押さえられていなかった。また、繊維を構成するそれぞれのフィラメント強度のバラツキも大きかった。これらの原因について、本発明者らは次のように考えている。

【0007】

従来のゲル紡糸という手法を用いた場合、超延伸操作が可能となり高強度・高弾性率化は達成され、結果として出来てきた繊維の構造は小角X線散乱測定に於いて長周期構造が観察されないほど高度に結晶化・秩序化してしまう反面、後で詳しく説明するように、どうしても消去する事が出来ない欠陥構造（不均一構造）が生成するため、この凝集が繊維に応力を与えたとき繊維内部に大きな応力分布が誘引される問題があった。繊維のスキンコア構造などは、この不均一構造の一つであると考えている。

【0008】

構造中で生じる応力分布は例えばYoungらが示したようにラマン散乱法を用いて測定することが出来る（Journal of Materials Science, 29, 510 (1994)）。ラマンバンド、即ち基準振動位置は繊維を構成する分子鎖の力の定数と分子の形（内部座標）から構成される方程式を解くことにより決定されるが（E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross著Molecular Vibrations, Dover Publications (1980)）、この現象の理論的な説明として例えばWoolらが説明を与えたように繊維が歪むにつれて該分子も歪み結果として基準振動位置が変化するのである（Macromolecules, 16, 1907 (1983)）。欠陥凝集などの構造不均一が存在すると、外部歪みを与えたときに繊維中の部位により誘因される応力が異なることになる。

この変化はバンドプロファイルの変化として検出できるため、逆に纖維に応力を与えたとき、その強度とラマンバンドプロファイルの変化の関係を調べることから纖維内部に誘引された応力分布を定量出来るということになる。即ち、構造不均一が小さい纖維は後述するように、ラマンシフトファクターがある領域の値をとるようになるのである。

加えて、これまで開示されている“ゲル紡糸法”による高強度ポリエチレン纖維その高度に配向した構造故に、引っ張り強度は非常に強いものの結節強度のように纖維が折れ曲がった状態となると、比較的低い応力で容易に破断してしまう欠点があった。さらに纖維中に例えばスキンコア構造の様な纖維の断面方向に不均一構造が存在すると、折れ曲がった状態では、さらに容易に纖維が破断する。

発明者ら銳意検討し、構造不均一の小さい纖維は、折れ曲がった状態での引っ張り強度に強いことを発見した。即ち構造不均一が小さい纖維は、引っ張り強度に対する結節強度の割合が高くなる。

【0009】

さらに、これまで開示されている“ゲル紡糸法”による高強度ポリエチレン纖維の欠点は、通常の溶融紡糸法などによって得られる纖維に比べて、ノズル孔より紡出後の状態によって、単糸纖維間に強度のむらが生じてしまうことである。その為、特にヤーンの平均の纖度と比較して著しく強度の低い単糸が存在してしまう問題点があった。纖維中にこのような平均強度より低い強度を持つ単纖維が存在すると、例えば、纖維が摩擦を受けた場合等、特に、釣り糸・ロープ・防弾・防護衣料などに使用する場合、太細むらが存在すると細い部分で応力が集中し破断が生じる。また、製造工程に於いても単糸切れなどによる工程トラブルの原因となり生産性に悪い影響を与える。

本発明はこれらの問題が改善された単糸間強度のばらつきの少ない均一性に優れる高強度ポリエチレン纖維を提供するものである。単糸強度のバラツキは、CV値（後述）で明確に定義することが可能である。

【0010】

本発明者らは銳意検討し、従来のゲル紡糸法のような手法では得ることが困難であった高強度であり纖維の内部構造が均一かつ纖維を構成するフィラメント強度のバラツキの少ない新規なポリエチレン纖維を得ることに成功し本発明に到達した。

【課題を解決するための手段】

【0011】

即ち本発明は以下の構成によりなる。

1. 応力ラマンシフトファクターが $-5.0 \text{ cm}^{-1} / (\text{c N} / \text{d Tex})$ 以上であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
2. 平均強度が $20 \text{ c N} / \text{d Tex}$ 以上であることを特徴とする上記第1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
3. 高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの結節強度の保持率が40%以上であることを特徴とする上記第1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
4. 高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成するフィラメントの単糸強度のばらつきを示すCVが25%以下であることを特徴とする上記第1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
5. 破断伸度が2.5%以上であることを特徴とする上記第1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
6. 単糸纖度が 10 d Tex 以下であることを特徴とする上記第1に記載の高強度ポリエチレン纖維。
7. 繊維の融点が 145°C 以上であることを特徴とする上記第1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【発明の効果】

【0012】

従来のゲル紡糸法では、十分低いレベルに押さえられていなかった纖維の内部に存在する

欠陥を限りなく少なくかつマルチフィラメントを構成するフィラメントの強度のバラツキの小さい均一な高強度ポリエチレン繊維を提供することを可能とした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る高強度ポリエチレンマルチフィラメントの最大の特徴は、応力ラマンシフトファクターは $-5.0 \text{ cm}^{-1}/(\text{c N}/\text{d Tex})$ 以上である点にある。これは、述上のとおり繊維内部に誘引された応力分布を定量的に示すもので、繊維の内部構造の均一性の指標として極めて有効である。本願発明の如く応力ラマンシフトファクターが $-5.0 \text{ cm}^{-1}/(\text{c N}/\text{d Tex})$ 以上のポリエチレンマルチフィラメントを製造するには、後述製造例が推奨される。好ましくは $-4.0 \sim -5.0 \text{ cm}^{-1}/(\text{c N}/\text{d Tex})$ 、更に好ましくは $-3.0 \sim -4.0 \text{ cm}^{-1}/(\text{c N}/\text{d Tex})$ である。 $-5.0 \text{ cm}^{-1}/(\text{c N}/\text{d Tex})$ 未満であれば繊維内部に存在する欠陥構造による繊維の強度低下を招き、本発明の所期の目的を達成することはできない。

【0014】

また、本発明に係る高強度ポリエチレンマルチフィラメントの平均強度は $20 \text{ c N}/\text{d Tex}$ 以上である。好ましくは $30 \text{ c N}/\text{d Tex}$ 以上、更に好ましくは $35 \text{ c N}/\text{d Tex}$ 以上、より好ましくは $40 \text{ c N}/\text{d Tex}$ 以上、より更に好ましくは $45 \text{ c N}/\text{d Tex}$ 以上である。上限は特に限定されないが、 $60 \text{ c N}/\text{d Tex}$ 以下である。

【0015】

また、本発明に係る高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成する単糸フィラメントの結節強度の保持率が40%以上であることが望ましい。これは、本発明に係るポリエチレンマルチフィラメントは繊維が折れ曲がった状態でも引張強度が高いことを示すもので、各種ロープ製品、釣り糸、各種組み紐製品、漁網等のネット類に極めて好適であることを示唆するものである。かかるポリエチレンマルチフィラメントは、後述の製造方法により製造することができ、特に紡糸口金から吐出した吐出ゲル糸状と冷却媒体との速度差を大きくすることが有効である。単糸フィラメントの結節強度の保持率は、好ましくは45%以上、更に好ましくは50%以上である。上限は特に限定しないが、80%以下が相当である。

【0016】

更に、本発明に係る高強度ポリエチレンマルチフィラメントを構成する単糸フィラメントの単糸強度のばらつきを示すCVが25%以下であることが望ましい。これは、超高分子量ポリエチレン繊維がもつ従来からの課題である単糸間ばらつきの問題を解消し得るもので、後述の製造方法、等を採用することにより達成することができる。25%を超えると強度の低いフィラメントに応力が集中し、平均強度の低下を招く。好ましくは23%以下、更に好ましくは22%以下、より好ましくは20%以下である。

【0017】

更に、本発明に係る高強度ポリエチレンマルチフィラメントの破断伸度は2.5%以上であることが望ましい。2.5%未満であるとフィラメントを引き揃えるときなどのテンション管理が難しくなり望ましくない。好ましくは3.0%以上である。

【0018】

更に、本発明に係る高強度ポリエチレンマルチフィラメントの単糸織度は 10 d Tex 以下であることが望ましく、より好ましくは $0.1 \sim 5.0 \text{ d Tex}$ である。また融点は 45°C 以上であることが望ましい。

【0019】

次に、本発明に係る高強度ポリエチレンマルチフィラメントの製造方法について述べる。本発明に係る繊維の原料となる高分子量のポリエチレンの極限粘度[η]は5以上であることが望ましく、好ましくは8以上、さらに好ましくは10以上であることが望ましい。極限粘度が5未満であると、所望とする強度 $20 \text{ c N}/\text{d Tex}$ を超えるような高強度繊維が得られない。

上限は、特に限定されないが、紡糸、等の操業性を考慮すると30以下が望ましい。

【0020】

本発明における超高分子量ポリエチレンとは、その繰り返し単位が実質的にエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー例えば α -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体などとの共重合体であつて、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体などとの共重合体であつても良いし、これら共重合物同士、あるいはエチレン単独ポリマーとの共重合体、さらにも良いし、これら共重合物同士、あるいはエチレン単独ポリマーとの共重合体、さらには他の α -オレフィン等のホモポリマーとのブレンド体であつてもよい。特にプロピレン、ブテンー1などの α -オレフィンと共重合体を用いることで短鎖あるいは長鎖の分岐をある程度含有させることは本発明に係る繊維を製造する上で、特に紡糸・延伸においての製糸上の安定を与えることとなり、より好ましい。
しかしながらエチレン以外の含有量が増え過ぎると反って延伸の阻害要因となるため、高強度・高弾性率繊維を得るという観点からはモノマー単位で0.2mol%以下、好ましくは0.1mol%以下であることが望ましい。もちろんエチレン単独のホモポリマーであつても良い。

【0021】

本発明のポリエチレンマルチフィラメントの製造方法においては、このような高分子量のポリエチレンをデカリン、テトラリン等の揮発性の有機溶剤を用いて溶解することが好ましい。常温固体または非揮発性の溶剤では、紡糸での生産性が非常に悪くなる。この理由は、揮発溶媒を用いることで、紡糸の初段階において紡糸口金からの吐出後のゲル糸表面に存在する溶媒が若干蒸発する。この時の溶媒の蒸発に伴う蒸発潜熱による冷却効果により製糸状態が安定するものと考えているが、定かではない。
濃度は30wt%以下、好ましくは20wt%以下が好ましい。原料超高分子量ポリエチレンの極限粘度[η]に応じて最適な濃度を選択する必要性がある。さらに紡糸の段階において紡糸口金温度を原料ポリエチレンの融点から30度以上、用いた溶媒の沸点以下にする事が好ましい。原料ポリエチレンの融点近傍の温度領域では、ポリマーの粘度が高すぎ、素早い速度で引き取ることが出来ない。また、用いる溶媒の沸点以上の温度では、紡糸口金を出た直後に溶媒が沸騰し、紡糸口金直下で糸切れが頻繁に発生するので好ましくない。

【0022】

次に本発明の均一なポリエチレンマルチフィラメントを製造する際に、もっとも重要な因子について記載する。

第1点目は、ノズル下でオリフィスから吐出された吐出溶液に各々に対して独立に、予め整流された高温の不活性ガスを供給することである。この際の不活性ガスの速度は、1m/s以下が好ましい。1m/sを超えると溶媒蒸発速度が速くなり、糸断面方向に不均一な構造ができる。さらには、繊維が破断してしまう可能性がある。好ましくは0.01~0.5m/sである。

またこの際の不活性ガスの温度は、ノズルの温度に対してプラスマイナス10度の範囲が好ましく、更に好ましくは、プラスマイナス5度である。各々の吐出糸状に対して独立に不活性ガスを供給することにより各々の糸状の冷却状態が均一となり、均一な構造を持つ未延伸糸が得られる。この均一な構造を持つ未延伸糸を均一に延伸することにより、所望の均一な高強度ポリエチレン繊維を得ることが可能となる推測している。

【0023】

第2点目は、紡糸口金から吐出した吐出ゲル糸状を急激かつ均一に冷却すること、及び冷却媒体とゲル糸状の速度差である。

冷却速度は、1000度/s以上が好ましい。さらに好ましくは3000度/s~1500度/sである。

また、速度差に関しては、速度差の積分値：累積速度差が30mm/in以下であることが好ましい。さらに好ましくは、0m/mi~15m/miである。
以上より、均一性に優れる未延伸糸を得ることが可能となる。ここで、累積速度差は次のように計算することができ、急激にかつ均一に冷却することにより繊維断面方向が均一な

未延伸糸を製造することが可能となる。

累積速度差 = \int (糸状の速度 - 糸状引き取り方向の冷却媒体の速度)

吐出糸状の冷却速度が遅くなると纖維の内部構造に不均一な状態が発生する。また、多フィラメントの場合、各フィラメントの冷却状態が異なるとフィラメント間での不均一性が増加する。また、引き取り糸状と冷却媒体の速度差が大きいと、引き取り糸状と冷却媒体の間で摩擦力が働く事により十分な紡糸速度で引き取ることが困難となる。

このような冷却速度を得るために、冷却媒体として熱伝達係数の大きい液体を用いることが推奨される。なかでも、使用する溶媒と非相溶である液体が好ましい。例えば、簡便さから水が推奨される。

【0024】

また、累積速度差を小さくする為には、以下のような手法が考えられるが、本発明はそれに限定されるものではない。例えば、円筒状バスの中心に漏斗を取り付け、液体とゲル糸を同時に引き取ったり、滝の様に落下している液体にゲル糸を沿わして同時に引き取ったりする方法が推奨される。このような方法を用いることで、静止している液体を用いてゲル糸を冷却した場合と比較し、累積速度差を小さくすることが可能となる。

【0025】

得られた未延伸糸をさらに加熱し、溶媒を除去しながら数倍に延伸、場合によっては多段延伸することにより前述の内部構造の均一性に優れた高強度ポリエチレン纖維を製造することが可能となる。この際、延伸時の纖維の変形速度が重要なパラメータとして上げられる。纖維の変形速度があまりにも速いと十分な延伸倍率到達する前に纖維の破断が生じてしまい好ましくない。また、纖維の変形速度があまりにも遅いと、延伸中に分子鎖緩和してしまい延伸により纖維は細くなるものの高い物性の纖維が得られず好ましくない。好ましくは、変形速度で 0.005 s^{-1} 以上 0.5 s^{-1} 以下が好ましい。さらに好ましくは、 0.01 s^{-1} 以上 0.1 s^{-1} 以下である。変形速度は、纖維の延伸倍率、延伸速度及びオーブンの加熱区間長さより計算可能である。

つまり、変形速度 (s^{-1}) = $(1 - 1/\text{延伸倍率}) \times \text{延伸速度}/\text{加熱区間の長さ}$ である。
また、所望の強度の纖維を得るために、纖維の延伸倍率は 10 倍以上、好ましくは 12 倍以上、さらに好ましくは 15 倍以上が推奨される。

【0026】

以下に本発明における特性値に関する測定法および測定条件を説明する。

【0027】

(マルチフィラメントの強度・伸度・弾性率)

本発明における強度、弾性率は、オリエンティック社製「テンシロン」を用い、試料長 200 mm (チャック間長さ)、伸長速度 100 % / 分の条件で歪-応力曲線を雰囲気温度 20 °C、相対湿度 65 % 条件下で測定し、破断点での応力と伸びから強度 (c N / d T e x)、伸度 (%)、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線から弾性率 (c N / d T e x) を計算して求めた。なお、各値は 10 回の測定値の平均値を使用した。

【0028】

(単纖維の強度)

フィラメント (単纖維) の強度、弾性率は、測定対象の 1 本のマルチフィラメントから無作為に 30 本の単糸 (フィラメント) を抜き取りサンプルとした。この時、フィラメントを構成する一本の単糸からそれぞれ一本ずつサンプリングを実施した。フィラメントの構成数が、30 本に満たない場合は、すべての単糸 (フィラメント) を測定対象とした。測定は、単纖維約 2 m を各々取り出し、該纖維 1 m を使用し重さを測定し 10000 m に換算して纖度 (d T e x) とした。この単糸纖維 1 m の長さの測定時、単糸纖度の約 1/10 の荷重を掛けて定長のサンプルを作成した。残りの部分を使用して、纖維の強度と同じ方法で強度を測定した。CV は以下の計算式で計算される。

$$CV = \frac{\text{単糸強度の標準偏差}}{\text{単糸強度の平均値}} \times 100$$

【0029】

(単纖維の結節強度保持率)

フィラメント（単纖維）の強度、弾性率は、測定対象の1本のマルチフィラメントから無作為に30本の単糸（フィラメント）を抜き取りサンプルとした。この時、フィラメントを構成する一本の単糸からそれぞれ一本ずつサンプリングを実施した。フィラメントの構成本数が、30本に満たない場合は、すべての単糸（フィラメント）を測定対象とした。測定は、単纖維約2mを各々取り出し、該纖維1mを使用し重さを測定し10000mに換算して纖度（d Tex）とした。この単糸纖維1mの長さの測定時、単糸纖度の約1/10の荷重を掛けて定長のサンプルを作成した。さらに該纖維の残りの部分を使用して、単纖維の真ん中に結び目を作成した後、纖維の強度と同じ方法で引っ張り試験を実施した。この時、結び目の作り方は、JIS L1013に記載されている図3に準じて行った。尚結び目の方向は常に同じとし、その方向は図3のbとした。

結節強度保持率＝単糸結節強度の平均値／単糸強度の平均値 × 100

【0030】

(極限粘度)

135度のデカリンにてウベローデ型毛細粘度管により、種々の希薄溶液の比粘度を測定し、その比粘度を濃度で除した値の濃度にたいするプロットの最小2乗近似で得られる直線の原点への外挿点より極限粘度を決定した。測定に際し、サンプルを約5mm長の長さにサンプルを分割または切断し、ポリマーに対して1wt%の酸化防止剤（商標名「ヨシノックスBHT」吉富製薬製）を添加し、135度で4時間攪拌溶解して測定溶液を調整した。

【0031】

(示差走査熱量計測定)

示差走査熱量計測定はパーキンエルマー社製「DSC7型」を用いた、予め5mm以下に裁断したサンプルをアルミパンに約5mg充填封入し、同様の空のアルミパンをリファレンスにして10度/分の昇温速度で室温から200度まで上昇させ、その吸熱曲線を求めた。得られた吸熱曲線の最も低温側に現れる融解ピークのピーカップの温度を融点とした。

【0032】

(ラマン散乱測定)

ラマン散乱スペクトルは、下記の方法で測定を行った。ラマン測定装置（分光器）はレニショード社のシステム1000を用いて測定した。光源はヘリウム一ネオンレーザー（波長633nm）を用い、偏光方向に纖維軸が平行になるように纖維を設置して測定した。ヤーンから単纖維（モノフィラメント）を分纖し、矩形（縦50mm横10mm）の穴が空いたボール紙の穴の中心線上に、長軸が纖維軸と一致するように貼り、両端をエポキシ系接着剤（アラルダイト）で止めて2日間以上放置した。その後マイクロメーターで長さが調節できる治具に該纖維を取り付け、単纖維を保持するボール紙を注意深く切り取った後所定の荷重を纖維に印加し、該ラマン散乱装置の顕微鏡ステージにのせ、ラマンスペクトルを測定した。このとき、纖維に働く応力と歪を同時に測定した。ラマンの測定はStatic Modeにて測定範囲 850 cm^{-1} から 1350 cm^{-1} について1ピクセルあたりの分解能を 1 cm^{-1} 以下にしてデータを収集した。解析に用いたピークはC-C骨格結合の対称伸縮モードに帰属される 1128 cm^{-1} のバンドを採用した。バンド重心位置と線幅（バンド重心を中心としたプロファイルの標準偏差、2次モーメントの平方根）を正確に求めるために、該プロファイルを2つのガウス関数の合成として近似することで、うまくカーブフィットできることが分かった。歪みをかけると2つのガウス関数のピーク位置が一致せずそれらの距離が遠ざかることが判明した。この様なとき本発明に於いてはバンド位置をピークプロファイルの頂点とは考えず、2つのガウスピークの重心位置でもってバンドピーク位置と定義した。定義を式1（重心位置、 $\langle x \rangle$ ）にしめす。バンド重心位置 $\langle x \rangle$ と纖維にかかる応力をプロットしたグラフを作成する。得られたプロットの最小二乗法を用いた原点を通る近似曲線の勾配を応力ラマンシフトファクターと定義した。同様の測定を任意抜き取った3本のフィラメント（単糸）について行い、その平均をもつてマルチフィラメントの代表値とした。

【0033】

$$\langle x \rangle = \int x f(x) dx / \int f(x) dx$$

$$f(x) = f_1(x-a) + f_2(x-b)$$

ここで f_i はガウス関数を表す。

【0034】

(実施例1～3)

極限粘度 21.0 d l/g の超高分子量ポリエチレンとデカヒドロナフタレンを重量比 8 : 92 で混合しスラリー状液体を形成させた。該物質を混合及び搬送部を備えた2軸スクリュー押出し機で溶解し、得られた透明な均一物質を 178 度に保たれた円状に配列したホール数 30 個、直径 0.8 mm のオリフィスから 1.8 g/min 押出した。該押出し溶解物質を 10 mm のエアギャップを介して、定常流の水で満たされた円筒状の流管を通過させることにより均一に冷却し、溶媒を除去することなしに紡糸速度 60 m/min でゲル糸状を引き取った。この時、纖維の冷却速度は、966.7 度/s で累積速度差は 5 m/min であった。ついで、該ゲル纖維を巻き取る事無く窒素加熱オープン中、3 倍の延伸比で延伸し延伸糸を巻き取った。ついで、該纖維を 149 度で最大 6.5 倍の延伸倍率で延伸を行い種々の延伸倍率の延伸糸を得た。得られたポリエチレン纖維の諸物性を表 1 に示した。

【0035】

(実施例4, 5)

極限粘度が 19.6 の超高分子量ポリエチレンポリマーを 10 wt % およびデカヒドロナフタレン 90 wt % のスラリー状の混合物を分散しながら 230 度の温度に設定したスクリュー型の混練り機で溶解し、177 度に設定した直径 0.6 mm を 400 ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量 1.2 g/min 供給した。各々のノズル直下に独立に設置したカラー状のクエンチ設備にて、0.1 m/s の窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ吐出される糸条に各々に均等に当たるようにして纖維の表面のデカリニンを極微量蒸発させ、さらに窒素雰囲気のエアギャップを通したこと意外は実施例 1 と同様にしてポリエチレン纖維を作製した。尚、2 段目の延伸倍率は、4.5 及び 6.0 倍とした。この時、クエンチに用いた窒素温度は、178 度に制御した。また、エアギャップに関しては、温度制御を行わなかった。得られた纖維の物性値を表 1 に示す。非常に均一性に優れ、高い強度を有していることが判明した。

【0036】

(比較例 1)

極限粘度が 19.6 の超高分子量ポリエチレンを 10 wt % およびデカヒドロナフタレン 90 wt % のスラリー状の混合物を分散しながら 230 度の温度に設定したスクリュー型の混練り機で溶解し、175 度に設定した直径 0.6 mm を 400 ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量 1.6 g/min 供給した。この時各々のノズル直下に独立に設置したカラー状のクエンチ設備にて、178 度に制御した 0.1 m/s の窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ吐出される糸条に各々に均等に当たるようにして纖維の表面のデカリニンを極微量蒸発させ、さらに 115 度に設定された窒素流にて纖維に残るデカリニンを蒸発させ、ノズル下流に設置されたネルソン状のローラーにて 80 m/min の速度で引き取らせた。この時、クエンチ区間の長さは 1.0 m であり、纖維の冷却速度は、80 度/s 、累積速度差は 80 m/min であった。引き続き、得られた纖維を 125 度の加熱オープン下で 4.0 倍に延伸した、引き続きこの纖維を 149 度に設置した加熱オープン中にて 4.1 倍で延伸した。途中破断することなく均一な纖維が得る事ができた。得られた纖維の物性値を表 1 に示した。

【0037】

(比較例 2)

オリフィス直下から 10 mm の位置から 50 度、1.2 m/s の窒素風を整流に注意しながら出来るだけ糸状に均一に糸状の引き取り速度と同一方向にあててゲル糸を得た以外を実施例と同様にして、延伸糸を得た。この時の纖維の冷却速度は、167 度/s 、累積速

度差は8m/m inであった。

【0038】

(比較例3)

極限粘度が10.6の超高分子量ポリマーの主成分ポリマー(C)を15wt%およびパラフィンワックス85wt%のスラリー状の混合物を分散しながら230度の温度に設定したスクリュー型の混練り機で溶解し、190度に設定した直径1.0mmを400ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量2.0g/分供給した。エアギャップを30mmとして15度のn-ヘキサンを満たした紡糸浴に浸析した。浸析した繊維をネルソン状のローラーで50m/分の速度で引き取った。この時の繊維の冷却速度は、4861度/s、累積速度差は50m/m inであった。引き続き、得られた繊維を125度の加熱オーブン下で3.0倍に延伸した、さらにこの繊維を149度に設置した加熱オーブン中に3で延伸した後、もう一度1.5倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得る事ができた。得られた繊維の物性値を表1に示す。

【0039】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 総延伸倍率 | 16.0 | 17.5 | 19.5 | 13.5 | 18.0 | 16.4 | 16.4 | 13.5 |
| 織度(dTex) | 45 | 41 | 37 | 591 | 440 | 490 | 490 | 1780 |
| 単繊維織度(dTex) | 1.5 | 1.4 | 1.2 | 1.5 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 4.4 |
| 強度(cN/dTex) | 38 | 42 | 49 | 43 | 47 | 29.2 | 30.1 | 28 |
| 破断伸度(%) | 4.2 | 4.1 | 4.0 | 4.2 | 4.2 | 3.4 | 3.4 | 3.3 |
| 応力ラマンシフトファクター | -3.5 | -3.4 | -3.3 | -3.4 | -3.3 | -5.3 | -5.1 | -5.5 |
| 単糸の結節強度保持率(%) | 47 | 50 | 54 | 46 | 54 | 43 | 44 | 38 |
| 単糸強度のばらつきCV(%) | 20 | 22 | 23 | 15 | 16 | 22 | 20. | 40 |
| 融点(度) | 146.2 | 146.6 | 146.6 | 146.2 | 146.3 | 145.6 | 146.0 | 148.0 |

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明に係る高強度ポリエチレン繊維は、高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造が均一なポリエチレン繊維であるから、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋や各種安全用品などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、ブラインドケーブルなどの各種組み紐製品、漁網・防球ネットなどの網製品さらには化学フィルター・電池セパレーターなどの補強材あるいは各種不織布、またテントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグ、コンクリート補強などのコンポジット用の補強繊維など、産業上広範囲に応用可能である。

【書類名】要約書**【課題】**

従来のゲル紡糸法のような手法では得ることが困難であった高強度であり纖維の内部構造が均一かつ纖維を構成するフィラメント強度のバラツキの少ない新規なポリエチレン纖維を提供することを課題とした。

【解決手段】

応力ラマンシフトファクターが $-5.0 \text{ cm}^{-1}/(\text{c N}/\text{d Tex})$ 以上、平均強度が $20 \text{ c N}/\text{d Tex}$ 以上、マルチフィラメントを構成するフィラメントの結節強度の保持率が40%以上、フィラメントの単糸強度のばらつきを示すC Vが25%以下、破断伸度が2.5%以上6.0%以下、単糸織度が10 d Tex以下、纖維の融点が145°C以上であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

特願 2004-092305

出願人履歴情報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏名 東洋紡績株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018004

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-092305
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse